Ueber die Einwirkung von α-Naphtylaldehyd und m-Toluylaldehyd auf α-Pikolin und von Formaldehyd auf α, γ, α'-Trimethylpyridin.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

der hohen

philosophischen Fakultät der Kgl. Universität Breslau

vorgelegt

und mit ihrer Genehmigung veröffentlicht

von

Paul Tietz,

aus Peterswaldau i./Schl.

ACAD. LAND. BAT. BIBL.

Donnerstag, den 27. Mai 1909, Vormittags 11½ Uhr

im Musiksaal der Universität

Vortrag:

„Ueber Sprengstoffe"

und

Promotion.

Breslau 1909.

Druck und Verlag H. Fleischmann

Gedruckt mit Genehmigung der philosophischen Fakultät der Universität Breslau.

Referent: Professor Dr. **Gadamer.**

Meinen lieben Eltern

in herzlicher Dankbarkeit

gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Sommer-Semester 1908 bis Winter-Semester 1908/09 im chemischen Institut der Universität Breslau ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Geheimen Regierungsrat

Prof. Dr. A. Ladenburg

für die Anregung zu dieser Arbeit, für die freundliche Förderung meiner Studien, sowie für sein mir stets bewiesenes Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Ferner gestatte ich mir den Herren

Professor Dr. C. Hintze

Professor Dr. W. Herz

und

Privatdozent Dr. K. Löffler

für das mir während meiner Studienzeit bewiesene Wohlwollen meinen besten Dank auszusprechen.

Das Studium der Alkaloide wurde durch eine Reihe von Arbeiten wesentlich gefördert, die eine Vereinigung von methylierten aromatischen Stickstoffbasen mit Aldehyden zum Zweck hatten. Die erste derartige Kondensation wurde in der Chinolinreihe von Jacobsen und Reiner[1]) ausgeführt.

Daraufhin stellte dann Ladenburg durch zehnstündiges Erhitzen von α-Pikolin mit Paraldehyd im zugeschmolzenen Rohre auf 250—260° α-Allylpyridin dar. Die Reaktion verläuft dabei nach folgender Gleichung:

$$C_5H_4N.CH_3 + HOC.CH_3 = C_5H_4NCH = CH.CH_3 + H_2O.$$

Dieses α-Allypyridin unterwarf nun Ladenburg der Reduktion mit Natrium und Alkohol und erhielt so α-Allylpiperidin von der Konstitutionsformel

$$C_5H_{10}\cdot N\cdot CH_2 -- CH_2.CH_3.$$

Nachdem er diese Base in ihre optisch aktiven Isomeren gespalten hatte, fand er, dass die rechts drehende Base in jeder Beziehung mit dem in der Natur vorkommenden Coniin identisch war.

Die erste vollständige Synthese eines Alkaloids war gelungen.

An diese mit so grossem Erfolg gekrönte Kondensation schliessen sich dann eine grosse Reihe anderer Arbeiten, die auch Kondensationen von Aldehyden mit Pyridin- und Chinolinbasen behandelten.

---

[1]) Ber. XVI, 1086 u. 2606.

Es gibt nun ausser der oben angegebenen Kondensation unter Wasseraustritt, der sogenannten Stilbazolkondensation, noch eine andere, bei der ohne Wasseraustritt Körper entstehen, die nach Ladenburgs Vorschlag Alkine genannt werden.

Die beiden Reaktionen seien durch die beiden folgenden Gleichungen veranschaulicht:

1) $C_6H_5 - COH + H_3C - C_5H_4N =$
$C_6H_5 - CH = HC - C_5H_4N + H_2O$
(α-Stilbazol).

2) $C_6H_5 - COH + H_3C - C_5H_4N =$
$C_6H_5 - CH(OH) - H_2C - C_5H_4N.$
(α-Pikolyl-Alkin).

Analog diesen Kondensationen versuchte ich nun durch Einwirkung von α-Naphtylaldehyd und m-Toluylaldehyd auf α-Pikolin die entsprechenden Kondensationsprodukte zu erhalten. Ferner liess ich auch Formaldehyd auf α, γ, α′-Trimethylpyridin einwirken.

Die Resultate meiner Versuche sind kurz folgende:

I. Kondensation von α-Naphtylaldehyd mit α-Pikolin:

a) unter Wasseraustritt:

$C_{10}H_7 - CHO + H_3C - C_5H_4N =$
$C_{10}H_7 - CH = HC - C_5H_4N + H_2O.$

Ich nenne den Körper analog dem Radikal Benzyliden ($C_6H_5 - CH <$) α-Naphtyliden-α-Pikolin.

Durch Reduktion in der Bindekette erhielt ich das Dihydro-α-Naphtyliden-α-Pikolin

$(C_{10}H_7 - CH_2 - CH_2 - C_5H_4N),$

durch Reduktion in der Bindekette und am Pyridinkern erhielt ich das Naphtyl-α-Stilbazolin

$(C_{10}H_7 - CH_2 - H_2C - C_5H_{10}N).$

b) ohne Wasseraustritt:

$C_{10}H_7 - CHO + H_3C.C_5H_4N =$
$C_{10}H_7 - CH(OH) - H_2C - C_5H_4N.$

Diese Base nannte ich α-Pikolyl-α-Naphtyl-Alkin.

II. Kondensation von m-Toluylaldehyd mit α-Pikolin:

a) unter Wasseraustritt:

$$C_6H_4.CH_3 - CHO + H_3C.C_5H_4N =$$
$$C_6H_4.CH_3 - CH = HC - C_5H_4N + H_2O.$$

Der gebräuchlichen Nomenklatur entsprechend, heisst diese Base dann m-Methyl-α-Stilbazol.

Durch Reduktion einmal nur in der Bindekette und dann ausserdem noch im Pyridinkern erhielt ich das Dihydro-m-Methyl-α-Stilbazol

$$C_6H_4.CH_3 - CH_2 - H_2C - C_5H_4N$$

und das m-Methyl-α-Stilbazolin

$$C_6H_4.CH_3 - CH_2 - H_2C.C_5H_{10}N.$$

b) ohne Wasseraustritt:

$$C_6H_4.CH_3 - CHO + H_3C - C_5H_4N =$$
$$C_6H_4.CH_3 - CH(OH) - H_2C - C_5H_4N.$$

(m-Toluyl-α-Pikolyl-Alkin.)

III. Kondensation von Formaldehyd mit symmetrischem Collidin (α, γ, α′-Trimethylpyridin).

$$NC_5H_2(CH_3)_3 + H.CHO = N.C_5H_2(CH_3)_2 - CH_2.CH_2.OH.$$

Entsprechend dem Thielschen[1]) α, α′-Methyläthylolpyridin bezeichne ich diese Base mit α, γ, α′-Dimethyläthylolpyridin. Daneben erhielt ich wahrscheinlich noch Monomethyldiäthylolpyridin, dessen Bildung folgender Gleichung entspricht:

$$N.C_5H_2(CH_3)_3 + 2H.CHO =$$
$$N.C_5H_2.CH_3.(CH_2.CH_2.OH)_2.$$

---

[1]) Inaug.-Diss. Breslau 1908.

Experimenteller Teil.

Ueber α-Naphtyliden-α-Pikolin.

Zur Darstellung dieses, wie auch der folgenden Körper, wurde α-Pikolin der Fabrik Erkner verwandt, das einige Tage über festem Kali getrocknet und dann fünf bis sechs Mal fraktioniert worden war. Es wurde die Fraktion von 126,5° bis 130° benützt. Den α-Naphtylaldehyd stellte ich mir selbst nach der Bodrouxschen Methode her. Der Mechanismus der ganzen Reaktion sei vorausgeschickt mit folgenden Gleichungen:

$$C_{10}H_7Br + Mg = C_{10}H_7MgBr$$

$$C_{10}H_7MgBr + C_2H_5O.CH\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix} =$$

$$Mg\begin{matrix}Br\\OC_2H_5\end{matrix} + C_{10}H_7 - CH\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}$$

$$C_{10}H_7 - CH\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix} + HCl =$$

$$C_{10}H_7 - CHO + 2CH_3.CH_2OH + HCl.$$

Ich ging von α-Bromnaphtalin aus und liess darauf in ätherischer Lösung metallisches Magnesium einwirken (nach Grignard) und erhielt so die Naphtylbrommagnesiumverbindung $C_{10}H_7 - Mg - Br$. Zu der ätherisehen Lösung dieser Verbindung gab ich nun für 1 Grammatom Mg 150 g Toluol, das ich vorher über metallischem Natrium getrocknet hatte. Dann wurde der Aether auf dem Wasserbade abdestilliert, wobei nach kurzer Zeit die ganze Masse

zu einem hellbraunen Kuchen erstarrte. Nach beendeter Destillation gab ich tropfenweise Orthoameisensäureäthylester zu, wobei eine heftige Reaktion eintrat, und der feste Kuchen allmählich wieder in Lösung ging. Von dem Orthoameisensäureester wurden zwei Drittel bis drei Viertel der theoretischen Menge angewandt. Ist aller Ester zugegeben, und hat die Reaktion aufgehört, so gibt man verdünnte Salzsäure hinzu. Die oben stehende Schicht wird mit Wasser gewaschen, sie enthält den α-Naphtylaldehyd, teilweise vermischt mit Acetal. Um dieses zu zerstören, destilliert man zunächst das Toluol ab und lässt ein bis zwei Stunden mit verdünnter Schwefelsäure kochen. Die ölige Schicht wird dann wieder getrennt, und daraus der Aldehyd durch Schütteln mit konzentrierter Natriumbisulfitlösung isoliert.

Zur Kondensation wurden 10 g α-Naphtylaldehyd und 10 g α-Pikolin mit etwas frisch geschmolzenem Chlorzink im Bombenrohr erhitzt. Bei den ersten Versuchen erhitzte ich, wie bei derartigen Kondensationen üblich, auf ungefähr 225°. Die Ausbeuten waren aber so gering, dass ich von 20 g Aldehyd kaum genügend Substanz für eine Analyse bekam. Bei weiteren Versuchen erhöhte ich dann von einem Mal zum anderen die Temperatur um 10 bis 20°, bis ich schliesslich bei ungefähr 320° eine lohnende Ausbeute erzielte. Ich behielt in Zukunft diese Temperaturgrenze bei und erhitzte immer auf 310—320° sechs Stunden lang. Das Reaktionsprodukt war eine braune, zähflüssige Masse, darüber schwamm eine Schicht abgeschiedenen Wassers. Der Röhreninhalt wurde in einen Kolben gegeben, und darauf wurde durch Wasserdampfdestillation das überschüssige α-Pikolin entfernt, wobei auch der nicht in Reaktion getretene α-Naphtylaldehyd teilweise mit überging. Um diesen vollends aus dem Reaktionsprodukt zu entfernen, wurde dieses mit verdünnter Salzsäure versetzt und nach dem Erkalten mit Aether ausgeschüttelt. Hierauf wurde die ölige Masse mit viel salzsäurehaltigem Wasser wiederholt ausgekocht. Das Filtrat dieser salzsauren Lösungen wurde

nun in Glasschalen mehrere Tage stehen gelassen. Es schieden sich dann äusserst feine seidenglänzende Nädelchen von goldgelber Farbe ab. Die Krystalle wurden abgesaugt und nochmals aus schwach salzsaurem Wasser umkrystallisiert. Aus dem salzsauren Salz wurde nun mit Kali die Base abgeschieden und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde über geschmolzenem Kaliumkarbonat getrocknet und dann in den Vakuumexsikkator gestellt. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb die Base als hellgelbes Oel zurück. Alle Versuche, die Base krystallinisch zu erhalten, scheiterten.

Die Base ist unlöslich in kaltem und heissem Wasser, dagegen leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton und Chloroform.

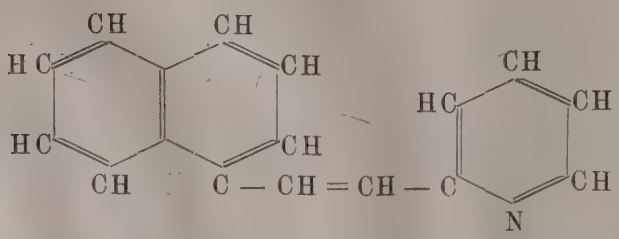
Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{17}H_{13}N$		
% C	88,31	88,48
% H	5,63	5,60
% N	6,06	5,91

Die Bildung des α-Naphtyliden-α-Pikolins geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$C_{10}H_7.CHO + C_5H_4NCH_3 =$$
$$C_{10}H_7 - CH = CH - C_5H_4N + H_2O.$$

Der Base kommt nachstehende Konstitutionsformel zu:



Salze des α-Naphtyliden-α-Pikolins.

Salzsaures α-Naphtyliden-α-Pikolin.

$C_{17}H_{13}.N.HCl$

(Mol. Gew. = 267,5).

Wie bereits oben erwähnt, krystallisiert das salzsaure Salz in glänzenden, gelben, äusserst feinen Nädelchen, die drusenförmig angeordnet sind. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol. Der Schmelzpunkt liegt bei 249°.

Das Analysenergebnis war folgendes:

Berechnet für: $C_{17}H_{13}.N.HCl$	Gefunden:
% C 76,26	76,31
% H 5,23	5,18

Das Platindoppelsalz.

$(C_{17}H_{13}N.HCl)_2PtCl_4$

(Mol. Gew. = 871,6).

Das Platinsalz fällt nach Zugabe von Platinchloridlösung zu einer Lösung der salzsauren Base sofort aus. Es wurde aus Wasser umkrystallisiert und lieferte kleine glänzende Krystalle von gelber Farbe. Nach dem Trocknen im Exsikkator hatte das Salz den Schmelzpunkt 222°.

Die Analyse ergab:

Berechnet für: $(C_{17}H_{13}N.HCl)_2PtCl_4$	Gefunden:
% Pt 22,2	21,9

Das Golddoppelsalz.

Dieses war nicht krystallinisch zu erhalten, bei allen Versuchen, es umzukrystallisieren, fiel es stets wieder als Oel aus.

Das Quecksilberdoppelsalz.

$(C_{17}H_{13}N.HCl)HgCl_2$

Mol. Gew. = 538,4.

Dieses Salz fällt beim Eintragen einer Quecksilberchloridlösung in eine Lösung der salzsauren Base als

flockiger gelber Niederschlag aus. Dieser wurde aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert und in Form kleiner, schwach gelb gefärbter Nädelchen erhalten. Nach dem Trocknen im Exsikkator zeigten sie den Schmelzpunkt 152°.

Das Pikrat.

$(C_{17}H_{13}N)C_6H_2(NO_2)_3.OH$

Mol. Gew. = 460.

Fügt man eine alkoholische Pikrinsäurelösung zu einer Lösung der Base in Alkohol, so scheiden sich nach einiger Zeit gelbe Krystalle ab. Diese wurden nochmals aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhielt so das Pikrat in Form schön glänzender, goldgelber Nadeln, die nach dem Trocknen im Exsikkator bei 232° unter Zersetzung schmolzen.

Die Analyse ergab folgende Werte:

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{17}K_{13}N)C_6H_2(NO_2)_3.OH$	
% C 60,00	60,21
% H 3,48	3,52

Einwirkung von Brom auf α-Naphtyliden-α-Pikolin.

Da die Konstitutionsformel der Base eine doppelte Bindung enthält, versuchte ich das Bromadditionsprodukt herzustellen. Eine Lösung der Base in Chloroform wurde mit einer Lösung von Brom in Chloroform versetzt. Nach einigen Tagen konnte man einen gelben Niederschlag bemerken. Dieser wurde abgesaugt und aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Auch beim Umkrystallisieren traten erst nach ziemlich langer Zeit Krystalle in Form sehr feiner Nädelchen auf. Diese schmolzen bei 195—198°.

Die Analyse ergab folgende Werte:

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{17}H_{13}NBr_2$	
% C 52,71	43,87
% H 3,36	3,12
% Br 40,31	50,38

Es ergab sich also ein viel zu geringer Gehalt an Kohlenstoff und ein zu hoher an Brom.

Ich versuchte nun mein Analysenergebnis mit den Werten für das bromwasserstoffsaure Salz des Bromadditionsproduktes in Einklang zu bringen. Ein derartiges Salz hatte z. B. auch Dehnel erhalten. Das entsprechende Salz lag auch hier vor.

Berechnet für: $C_{17}H_{13}NBr_2$, HBr	Gefunden:
% C 43,22	43,87
% H 2,97	3,12
% Br 50,85	50,38

Das Salz war in Wasser wenig löslich, mit Silbernitratlösung ergab es eine Trübung, ein Beweis dafür, dass ein Halogenwasserstoffsaures Salz vorlag.

Dihydro-α-Naphtyliden-α-Pikolin.

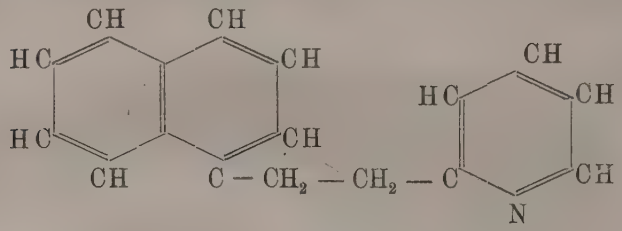
Durch zehnstündiges Erhitzen von salzsaurem α-Naphtyliden-α-Pikolin mit Zinn und verdünnter Salzsäure wurde eine in dem salzsäurehaltigem Wasser unlösliche, gelbe Schmiere erhalten. Es war anzunehmen, dass dies das Zinnsalz der reduzierten Base war. Die gelbe Schmiere wurde in einen Kolben mit viel verdünnter Salzsäure gebracht und einen Tag lang auf dem Wasserbade erwärmt, wobei fortwährend Schwefelwasserstoff in die salzsaure Lösung eingeleitet wurde. Das ausgefüllte Zinnsulfid wurde abfiltriert und die salzsaure Lösung eingedampft. Es hinterblieb ein krystallinischer Rückstand, der mit Aceton gewaschen und dann aus Wasser umkrystallisiert wurde. Ich erhielt kleine schneeweisse Nädelchen, die nach dem Trocknen im Exsikkator den Schmelzpunkt 175° hatten. Aus der Lösung dieses Salzes wurde durch Kali ein schwach gelb gefärbtes Oel abgeschieden, das in Alkohol, Aether, Aceton und Chloroform leicht löslich war, aber aus keinem dieser Lösungsmittel krystallinisch zu erhalten war.

Salzsaures Dihydro-α-Naphtyliden-α-Pikolin.

Dieses Salz ist bereits oben näher charakterisiert worden. Die Analyse des umkrystallisierten und nachher im Exsikkator getrockneten Salzes vom Schmelzpunkt 175° ergab:

Berechnet für: $C_{17}H_{15}N.HC$	Gefunden:
C % 75,71	75,82
H % 5,93	6,07
N % 5,19	5,03

Da diese Base selbst nicht krystallisiert zu erhalten war, und mir ausserdem nur sehr wenig von dieser Substanz zur Verfügung stand, so begnügte ich mich mit der Analyse des salzsauren Salzes. Darnach müsste die Konstitution der reduzierten Base folgende sein:



Das Platindoppelsalz.

$(C_{17}H_{15}N.HCl)_2PtCl_4$

Mol. Gew. = 875,6.

Das Salz fällt beim Versetzen einer verdünnten Lösung der salzsauren Base mit Platinchloridlösung als amorpher, gelber Niederschlag aus. Das Salz wurde aus Alkohol umkrystallisiert und in Form gelber, glänzender Kryställchen erhalten, die nach dem Trocknen im Exsikkator den Schmelzpunkt 162° hatten.

Das Ergebnis einer Analyse war folgendes:

Berechnet für: $(C_{17}H_{15}N.HCl)_2PtCl_4$	Gefunden:
% Pt 38,42	38,27

Das Golddoppelsalz.

Beim Zusatz von Goldchlorid zu einer Lösung der salzsauren Base fiel ein Oel aus. Versuche das Salz krystallisiert zu erhalten, hatten keinen Erfolg.

Das Quecksilberdoppelsalz wurde auch nur ölig erhalten.

Das Pikrat.

Fügte man zu einer alkoholischen Lösung der Base Piktrinsäurelösung, so fiel ein gelber Niederschlag aus, der aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Nach dem Trocknen im Exsikkator schmolzen die kleinen gelben Krystalle bei 187—189° unter Zersetzung. Zu einer Analyse reichte leider die Substanz nicht.

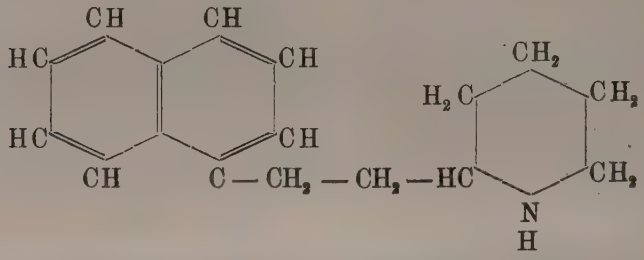
α-Naphtyl-α-Stilbazolin.

Nach der bewährten Ladenburgschen Methode wurden 8 gr α-Naphtyl-α-Stilbazol der Reduktion unterworfen. Die Base wurde in 300 g absolutestem Alkohol gelöst, und die siedend heise Lösung wurde dann auf 40 g metallisches Natrium gegossen. Es geschah dies in einem auf siedendem Wasserbade stehenden, grossen Rundkolben, mit dem zwei lange Liebigsche Kühler verbunden waren. Es trat eine äusserst heftige Reation ein; sobald diese nachliess, wurde noch siedend heisser Alkohol zugegeben, bis schliesslich alles Natrium gelöst war. Der Kolbeninhalt wurde nach dem Erkalten mit Wasser versetzt, um das entstandene Natriumalkoholat zu zerstören. Nach dem Abdestillieren des Alkohols schwamm auf dem Wasser die ölige Base. Diese wurde mit Aether ausgeschüttelt und über geschmolzenem Kaliumkarbonat getrocknet. Darauf wurde die Lösung einer Vakuumdestillation unterworfen, wobei die Base als hellgelbes Oel bei 14 mm Druck bei einer Temperatur von 147°—153° übergeht.

Eine Analyse der Base ergab folgende Werte:

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{17}H_{21}N$.	
% C 85,36	85,51
% H 8,79	8,87
% N 5,86	5,94

Die Analyse beweist, dass das α-Naphtyl-α-Stilbazol durch Anlagerung von acht Atomen Wasserstoff zu α-Naphtyl-α-Stilbazolin reduziert worden ist. Diesem Körper kommt folgende Konstitutionsformel zu:



Die reduzierte Base ist ein dickflüssiges, hellgelbes Oel, das auch nach langem Stehen selbst in der Kälte nicht krystallisiert.

Salze des α-Naphtyl-α-Stilbazolins.

Salzsaures α-Naphtyl-α-Stilbazolin.

$C_{17}H_{21}N.HCl$

Mol. Gew. = 275,2.

Die reduzierte Base wurde mit Salzsäure angesäuert und über konzentrierter Schwefelsäure und festem Kali in den Vakuumexsikkator gestellt. Nach drei Tagen hatte sich das Oel in eine gelbliche Krystallmasse verwandelt, die aus schwach salzsaurem Wasser nochmals umkrystallisiert wurde. Es schieden sich beim Stehen im Vakuumexsikkator nach längerer Zeit äusserst feine, gelbliche Nädelchen aus. Nach dem Trocknen schmolz das Salz bei 166°.

Eine Analyse ergab folgendes Resultat:

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{17}H_{21}N.HCl$	
% C 74,05	73,89
% H 7,98	7,73

Das Platindoppelsalz.
$(C_{17}H_{21}N.HCl)_2PtCl_4$.
Mol. Gew. = 887,6.

Bei Zugabe einer Platinchloridlösung zu der Lösung der salzsauren Base entsteht ein gelber Niederschlag. Dieser wurde abgesaugt und aus schwach salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert. Das Salz schied sich dabei in gelben glänzenden Nädelchen aus. Nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator schmolz das Salz bei 153°.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{17}H_{21}N.HC)_2PtCl_4$	
% Pt 37,92	37,75.

Das Golddoppelsalz
wurde nur ölig erhalten.

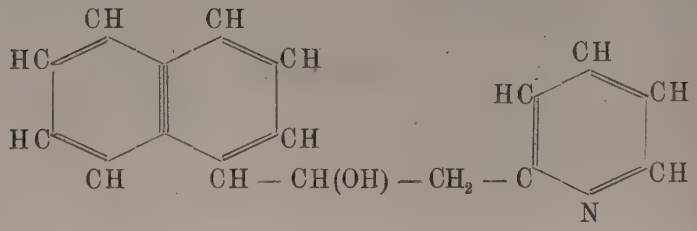
α-Pikolyl-α-Naphtyl-Alkin.

20 g α-Naphtylaldehyd, 20 g α-Pikolin und 15g Wasser wurden im zugeschmolzenen Rohre 40 bis 45 Stunden auf 130—135° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren zeigte sich kein Druck; der Inhalt derselben war leicht flüssig und rötlich gefärbt. Das Reaktionsprodukt wurde einer Wasserdampfdestillation unterworfen, um das überschüssige α-Pikolin und den Naphtylaldehyd zu entfernen. Darauf wurde der Kolbeninhalt mehrmals mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Verdampfen des Chloroforms blieb ein gelbes Öel zurück, das sich in heissem absolutem Alkohol leicht löste. Aus dieser Lösung schieden sich beim Erkalten sternförmig angeordnete, weisse Nadeln aus. Diese wurden nochmals aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Die Base hatte dann den Schmelzpunkt 117.°

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

Berechnet für: $C_{17}H_{15}NO$	Gefunden:
% C 81,93	82,19
% H 6,02	6,15
% N 5,62	5,79

Der Base ist mithin folgende Konstitutionsformel zuzuschreiben:



Salze des α-Pikolyl-α-Naphtyl-Alkins.

Salzsaures α-Pikolyl-α-Naphtyl-Alkin.

Die beim Verdunsten des Chloroforms, wie oben erwähnt, erhaltene ölige Base wurde mit salzsäurehaltigem Wasser versetzt und erwärmt. Beim Erkalten schieden sich weisse Nadeln aus, die nochmals aus schwach salzsaurem Wasser umkrystallisiert wurden. Nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator zeigte das Salz den Schmelzpunkt 217°.

Eine Analyse ergab folgende Werte:

Berechnet für: $C_{17}H_{15}NO.HCl$	Gefunden:
% C 71,45	71,96
% H 5,60	5,81

Das Platindoppelsalz.

$(C_{17}H_{15}NO.HCl)_2PtCi_4$

Mol. Gew. = 907,6.

Bei Zugabe von Platinchloridlösung zu einer Lösung der salzsauren Base entstand ein gelber Niederschlag, der abgesaugt und aus schwach salzsaurem Wasser um-

krystallisiert wurde. Die feinen gelben Kryställchen hatten nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator den Schmelzpunkt 226°.

Die Analyse ergab:

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{17}H_{15}NO.HCl)_2PtCl_4$	
% Pt 37,09	36,92

Das Golddoppelsalz.

Zu einer Lösung der salzsauren Base wurde Goldchloridlösung zugesetzt. Das Goldsalz fiel in braunen Oeltropfen aus. Bei jedem Versuch, das Salz krystallisiert zu erhalten, fiel es wieder ölig aus.

Das Quecksilberdoppelsalz

wurde auch nur als Oel erhalten.

Das Pikrat.

$(C_{17}H_{15}NO).C_6H_2(NO_2)_3.OH$

Mol. Gew. = 478.

Das Pikrat erhielt man durch Zusammenbringen des Alkins und der Pikrinsäure, beide in absolut alkoholischen Lösnngen. Nach einiger Zeit schieden sich seidenglänzende, hellgelbe, äusserst feine Krystallnadeln aus, die abgesaugt und aus absolutem Alkohol umkrystallisiert wurden.

Schmelzpunkt: 146°.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{25}H_{18}O_8N_4$	
% C 57,74	57,88
% H 3,77	3,62

Ueber m-Methyl-α-Stilbazol.

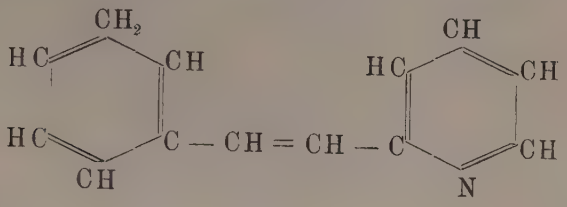
Zur Darstellung dieses Körpers schloss ich 10 g m-Toluylaldehyd mit 12 g α-Pikolin unter Zugabe von etwas

Chlorzink in ein Bombenrohr und erhitzte 10 Stunden lang auf ungefähr 185°. Die Ausbeute war jedoch sehr gering. Ich erhöhte nun die Temperatur, aber die Ausbeute wurde nicht besser. Nach längeren Versuchen fand ich denn schliesslich eine Temperatur von 160—170° für die geeignetste, allerdings bei einer Dauer von 25 bis 30 Stunden. Es war dann eine deutliche Wasserabscheidung im Bombenrohr sichtbar, der Inhalt war bräunlich gefärbt und syrupartig. Die Inhalte mehrerer Bombenröhren wurden in einem Kolben vereinigt, und daraus durch Wasserdampfdestillation das überschüssige α-Pikolin vertrieben, wobei auch teilweise schon der nicht in Reaktion getretene Aldehyd mit übergetrieben wurde. Darnach wurde das Reaktionsprodukt salzsauer gemacht und mit Aether ausgeschüttelt, um den m-Toluylaldehyd zu entfernen. Die salzsaure Lösung wurde dann auf dem Wasserbade eingeengt und schliesslich, um die überschüssige Salzsäure ganz zu entfernen, in einen Vakuumexsikkator gestellt, in dem sich konzentrierte Schwefelsäure und festes Kali befanden. Nach zwei Tagen war die ölige Masse fest geworden. Das ziemlich harte Salz, das schmutzig gelb aussah, zerrieb ich fein in einer Reibschale und wusch es auf einem Saugtrichter mit Aceton aus. Dieses nun fast weisse Salz krystallisierte ich nochmals aus absolutem Alkohol um. Aus dem Salz wurde nun mit konzentrierter Kalilauge die Base als hellgelbes Oel abgeschieden und mit Aether aufgenommen. Es war aber nun nicht möglich, die Base selbst krystallisiert zu erhalten; ich versuchte die Krystallisation aus Aether, Alkohol, Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Ligroin, Benzol und aus Gemischen dieser Lösungsmittel, aber alle diese Versuche schlugen fehl. In Wasser war die Base unlöslich.

Die Analyse ergab folgende Zahlenwerte:

	Berechnet für: $C_{14}H_{13}N$	Gefunden:
% C	86,15	86,31
% H	6,67	7,09
% N	7,18	6,97

Das Analysenergebnis entspricht also folgender Konstitutionsformel:



Salze des m-Methyl-α-Stilbazols.

Salzsaures m-Methyl-α-Stilbazol.

$C_{14}H_{13}N.HCl$

Mol. Gew. = 231,5.

Die Reindarstellung des salzsauren Salzes war bereits oben angegeben worden. Das Salz war so in Form kleiner weisser Kristalle erhalten worden, die nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator den Schmelzpunkt 172° zeigten. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Berechnet für: $C_{14}H_{13}N.HCl$	Gefunden:
% C 72,57	72,53
% H 6,05	6,21

Das Platindoppelsalz.

$(C_{14}H_{13}N.HCl)PtCl_4$

Mol. Gew. = 799,8.

Bei Zugabe einer Platinchloridlösung zur Lösung der salzsauren Base fiel ein flockiger Niederschlag aus, der aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert wurde. Man erhielt intensiv gelbgefärbte, kleine Krystalle. Diese hatten nach dem Trocknen im Exsikkator den Schmelzpunkt 185°.

Die Analyse ergab:

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{14}H_{13}N.HCl)PtCl_4$	
% Pt 24,36	24,5

Das Golddoppelsalz.

$(C_{14}H_{13}N.HCl)AuCl_3$

Mol. Gew. = 535,1.

Fügte man zu einer salzsauren Lösung der Base Goldchloridlösung, so fiel ein gelber Niederschlag aus. Dieser wurde aus salzsaurem Wasser umkrystallisiert. Das Salz wurde so in kleinen glänzenden Krystallen von goldgelber Farbe erhalten. Die Krystalle wurden im Exsikkator getrocknet, sie hatten darnach den Schmelzpunkt 137°.

Das Ergebnis der Analyse war folgendes:

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{14}H_{13}N.HCl)AuCl_3$	
% Pt 36,86	36,71

Das Quecksilberdoppelsalz.

$(C_{14}H_{13}N.HCl)HgCl_2$

Mol. Gew. = 502,8.

Das Salz wurde beim Zutropfen einer Quecksilberchloridlösung zur Lösung der salzsauren Base als gelblicher Niederschlag erhalten. Dieser wurde abgesaugt und aus schwach salzsaurem Wasser umkrystallisiert. Man erhielt so glänzende, sehr feine verfilzte Nadeln. Nach dem Trocknen im Exsikkator schmolz das Salz bei 156°.

Das Pikrat.

$(C_{14}H_{13}N)C_6H_2(NO_2)_3.OH$

Mol. Gew. = 424.

Dieses Salz fiel bei Zugabe einer alkoholischen Pikrinsäurelösung zu einer Lösung der Base in Alkohol in Form feiner, glänzender Blättchen aus. Diese wurden abgesaugt

und aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Nach dem Trocknen im Exsikkator schmolz das Salz unter Zersetzung bei 218—220°.

Die Analyse ergab folgende Werte:

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{14}H_{13}N)C_6H_2(NO_2)_3.OH$	
% C 56,60	56,78
% H 3,79	3,93
% N 13,21	13,07.

Einwirkung von Brom auf m-Methyl-α-Stilbazol.

Infolge der vorhandenen doppelten Bindung beim m-Methyl-α-Stilbazol konnte man die Anlagerung von Brom erwarten.

Es wurde Brom in Schwefelkohlenstoff gelöst zu der Base in demselben Lösungsmittel gegeben. Nach einem Tage schieden sich kleine Krystalle aus. Diese wurden abgesaugt und in heissem absoluten Alkohol gelöst. Beim Erkalten schieden sich feine gelbe Kryställchen aus, die abgesaugt und im Exsikkator getrocknet wurden.

Schmelzpunkt: 148°.

Das Analysenergebnis verglich ich zunächst mit den Werten, die der Formel

$$C_6H_4(CH)_3 — CHBr — CHBr — C_5H_4N$$

entsprechen.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{14}H_{13}NBr_2$	
% C 47,32	38,72
% H 3,66	3,34
% Br 45,07	55,18

Ich fand also hier ebenso wie bei meinem Naphtyliden-α-Pikolin einen zu geringen Gehalt an Kohlenstoff und einen zu hohen an Brom.

Das Analysenergebnis stand auch hier mit den Werten für das bromwasserstoffsaure Salz in Einklang, wie folgender Vergleich zeigt:

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{14}H_{13}N.Br_2.HBr$		
% C	38,53	38,72
% H	3,21	3,34
% Br	55,04	55,18.

Die Substanz zeigte auch die Eigenschaft eines Salzes, es war in Aether unlöslich, dagegen löslich in Wasser, wenn auch nur schwach; ferner gab es mit Silbernitrat eine Trübung, die nicht auftreten würde, wenn das Brom nur im Kern allein enthalten wäre.

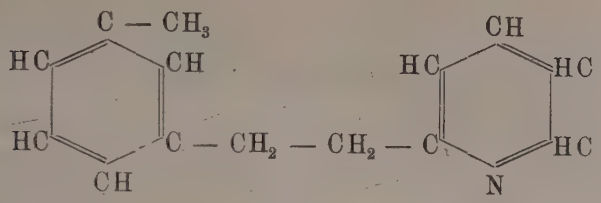
Dihydro-m-Methyl-α-Stilbazol.

In einen Rundkolben wurde das salzsaure m-Methyl-α-Stilbazol mit 1 : 1 verdünnter Salzsäure gegeben, dazu metallisches Zinn. Der Kolben wurde dann 10 bis 12 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten setzte sich eine gelbe Schmiere ab, die von dem übrigen getrennt und gewaschen wurde. Darnach wurde dieser gelbe Rückstand in viel heissem Wasser mit Salzsäure gelöst, und in die Lösung beim Erwärmen auf dem Wasserbade einen Tag lang Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das Zinnsalz der salzsauren reduzierten Base wurde auf diese Weise unter Abscheidung von Zinnsulfid zersetzt. Das Zinnsulfid wurde abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Es hinterblieb eine ölige, mit Krystallen durchsetzte, braune Schmiere, die im Vakuumexsikkator nach einigen Tagen fest wurde. Das feste Salz wurde in einem Reagenzgläschen mit kaltem Aceton mehrmals durchgeschüttelt, bis es nur noch schwach gelb gefärbt war. Das Aceton wurde jedesmal mit einer feinen Pipette sorgfältig abgehoben, nachdem sich das Salz wieder unten abgesetzt hatte. Dieses wurde schliesslich in heissem absoluten Alkohol gelöst. Nach einigen Tagen hatten sich genügend Krystalle gebildet. Diese wurden abgesaugt, und aus ihnen wurde die Base mittels Kali als ein schwach gelb gefärbtes Oel abgeschieden, das aber nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

Berechnet für: $C_{14}H_{15}N$	Gefunden:
% C 85,28	85,62
% H 7,61	7,93
% N 7,11	6,81

Es lag demnach ein Körper mit folgender Konstitutionsformel vor:



Salze des Dihydro-m-Methyl-α-Stilbazols.

Salzsaures Dihydro-m-Methyl-α-Stilbazol.

$C_{14}H_{15}N \cdot HCl$

Mol. Gew. = 233,5.

Nachdem ich die salzsaure Base, wie bereits oben erwähnt, aus Alkohol umkrystallisiert hatte, wurde das Salz mit Aceton ausgewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Das Salz hatte dann den Schmelzpunkt 125°.

Das Ergebnis der Analyse war:

Berechnet für: $C_{14}H_{15}N.HCl$	Gefunden:
% C 71,95	71,98
% H 6,85	7,02

Das Platindoppelsalz.

$(C_{14}H_{15}N \cdot HCl)_2PtCl_4$

Mol. Gew. = 803,8.

Bei Zugabe einer Platinchloridlösung zu der Lösung der salzsauren Base entstand ein flockiger Niederschlag.

Dieser wurde abgesaugt und aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Man erhielt so das Platinsalz in Form kleiner gelber Blättchen. Nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator schmolz das Salz bei 157°.

Die Platinbestimmung ergab folgenden Wert:

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{14}H_{15}N.HCl)_2PtCl_4$	
% Pt 24,31	24,48

Das Golddoppelsalz.

Das Goldsalz fällt bei Zugabe von Goldchloridlösung zu einer Lösung der salzsauren Base als grüngelbes Oel aus. Dieses wurde in heissem Alkohol gelöst. Beim Erkalten schieden sich kleine gelbe Krystalle ab, die nach dem Trocknen den Schmelzpunkt 78° zeigten.

Das Quecksilberdoppelsalz

wurde nur in Form grauweisser Oeltropfen erhalten.

Das Pikrat.

$(C_{14}H_{15}\cdot N)C_6H_2(NO_2)_3\cdot OH$

Mol. Gew. = 426.

Bei Zugabe einer alkoholischen Lösung der Pikrinsäure zu einer Lösung der Base in Alkohol erhielt man einen gelben Niederschlag. Dieser wurde aus Alkohol umkrystallisiert; das Salz wurde so in feinen, gelben Krystallnädelchen erhalten, die nach dem Trocknen bei 129—131° schmolzen.

Die Analyse ergab:

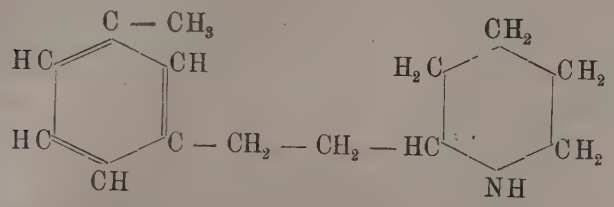
Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{14}H_{15}N.)C_6C_2(NO_2)_3.OH$	
% C 56,34	56,28
% H 4,23	4,31.

---

m-Methyl-α-Stilbazolin.

In derselben Weise, in der ich vorher mit Hülfe der Ladenburgschen Methode das Naphtyl-α-Stilbazol zu Naphtyl-α-Stilbazolin reduziert hatte, versuchte ich nun auch das m-Methyl-α-Stilbazol im Pyridinkern und in der Bindekette zu reduzieren.

Ich musste also durch die Reduktion eine Base von folgender Konstitution erhalten:



Zur Reduktion wurde ein Rundkolben mit 12 g Base, in 250 g absolutestem Alkohol gelöst, und mit 50 g metallischem Natrium beschickt. Im übrigen wurde ebenso verfahren wie bei der Reduktion des Naphtyliden-α-Pikolins. Nachdem das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt, und der Alkohol abdestelliert worden war, wurde die mit Chloroform extrahierte Base über geschmolzenem Kaliumkarbonat getrocknet und dann im Vakuum destilliert. Die Base ging bei 14 mm Druck bei ungefähr 180° als ein hellgelbes Oel über.

Die Analyse ergab:

Berechnet für: $C_{14}H_{21}N$		Gefunden:
% C	62,69	82,37
% H	10,40	10,21
% N	6,92	7,17.

Salze des m-Methyl-α-Stilbazolins.

Salzsaures m-Methyl-α-Stilbazolin.

$C_{14}H_{21}N \cdot HCl$

Mol. Gew. = 239,5.

Die Base wurde mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt und im Vakuumexsikator über konzentrierter Schwefelsäure und festem Kali längere Zeit stehen gelassen. Nach zwei Tagen konnte man die ersten Krystalle bemerken, nach weiteren zwei bis drei Tagen war die ganze Substanz eine feste, weisse Krystallmasse. Das Salz wurde auf dem Saugtrichter mit Aceton ausgewaschen und dann im Vakuumexsikkator getrocknet.

Schmelzpunkt 78°.

Die Analyse hatte folgendes Ergebnis:

Berechnet für: $C_{14}H_{21}N.HCl$	Gefunden:
% C 58,45	58,02
% H 9,09	9,38.

Das Platindoppelsalz.

$(C_{14}H_{21}N.HCl)_2PtCl_4$

Mol. Gew. = 807,6.

Das Salz fällt ölig aus. Das Oel wurde in heissem absoluten Alkohol gelöst. Beim Stehen im Vakuumexsikkator schieden sich nach einiger Zeit kleine, gelbe Krystallnadeln aus. Diese hatten nach dem Trocknen den Schmelzpunkt 137°.

Eine Platinbestimmung ergab:

Berechnet für: $(C_{14}H_{21}N.HCl)_2PtCl_4$	Gefunden:
% Pt 24,12	24,01.

Ueber m-Methyl-α-Pikolyl-Alkin.

15 g m-Toluylaldehyd, 12 g α-Pikolin und 8 g Wasser wurden im Bombenrohr eingeschlossen und 40 Stunden auf 130—135° erhitzt. Die Röhren zeigten beim Oeffnen keinen Druck, ihre Inhalte, die rötlich gefärbt waren, wurden in einem Rundkolben vereinigt und dann einer Wasserdampfdestillation unterzogen, um das überschüssige α-Pikolin und den m-Toluylaldehyd zu entfernen. Der Kolbeninhalt wurde dann in einer Glasschale auf dem Wasserbade eingedampft, bis eine braune Schmiere übrig blieb, die in heisser verdünnter Salzsäure gelöst wurde. Die salzsaure Lösung wurde zweimal mit Aether ausgeschüttelt, um etwa noch vorhandenen Aldehyd zu entfernen, und daun auf dem Wasserbade eingeengt. Der Rückstand hatte sich nach mehrtägigem Stehen im Vakuumexsikkator über konzentrierter Schwefelsäure und festem Kali in eine bräunliche krystallinische Masse verwandelt. Diese wurde auf dem Saugtrichter mit Aceton ausgewaschen, wobei sie weiss wurde. Aus diesem Salz wurde dann durch Kali die Base als ein gelbliches Oel abgeschieden. Dieses war äusserst schwer zum krystallisieren zu bringen, erst nach ungefähr drei Wochen war die Base in seidenglänzenden, feinen konzentrisch angeordneten Nädelchen auskrystallisiert.

Schmelzpunkt: 75°.

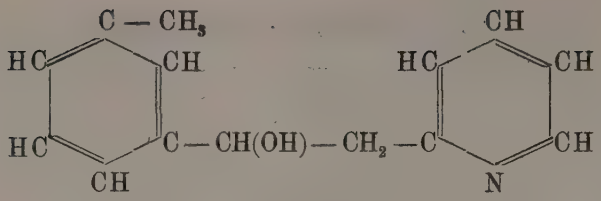
Die Analyse ergab folgendes Resultat:

Berechnet für: $C_{14}H_{15}NO$	Gefunden:
% C 79,13	78,92
% H 7,36	7,61

Die Ausbeute bei dieser Kondensation war äusserst gering. Die erhaltene Base ist das m-Methyl-α-Pikolyl-Alkin, das sich nach folgender Gleichung gebildet hat:

$$C_6H_4.CH_3.CHO + C_5H_4N.CH_3 =$$
$$C_6H_4.CH_3.CH(OH) - CH_2 - C_5H_4.N$$

Dem Alkin muss daher folgende Konstitutionsformel zukommen:



Salze des m-Methyl-α-Pikolyl-Alkins.

Salzsaures m-Methyl-α-Pikolyl-Alkin.

$C_{14}H_{15}ON \cdot HCl$

Mol. Gew. = 249.

Die Darstellung dieses Salzes ist bereits oben beschrieben worden; das so erhaltene Produkt wurde nur nochmals aus Aceton umkrystallisiert. Man erhielt es auf diese Weise in glänzenden, weissen Krystallnadeln, die nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator bei 169° schmolzen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{14}H_{15}NO.HCl$	
% C 56,11	55,87
% H 6,41	6,72.

Das Platindoppelsalz.

$(C_{14}H_{15}NO.HCl)_2PtCl_4$

Mol. Gew. = 835,6.

Bei Zugabe von Platinchloridlösung zu der Lösung der salzsauren Base fiel ein gelber voluminöser Niederschlag aus. Dieser wurde abgesaugt und aus schwach salzsaurem Wasser umkrystallisiert. Die gelben Krystalle schmolzen nach dem Trocknen im Exsikkator bei 170°.

Das Pikrat.

$(C_{14}H_{15}NO)C_6H_2(NO_2)_3.OH$

Mol. Gew. = 442.

Fügte man zu einer alkoholischen Lösung der salzsauren Base Pikrinsäure, ebenfalls in Alkohol gelöst, so schieden sich nach einiger Zeit in der Kälte goldgelbe, glänzende Krystallnadeln aus. Diese wurden abgesaugt, mit Alkohol nachgewaschen und aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Nach dem Trocknen zeigte das Salz den Schmelzpunkt 139°.

Die Analyse ergab folgende Werte:

Berechnet für: $(C_{14}H_{15}NO)C_6H_2(NO_2)_3.OH$	Gefunden:
% C 54,30	54,56
% H 4,07	4,28.

Ueber ein Dimethyläthylolpyridin.

Das zur Herstellung dieses Körpers notwendige symmetrische Collidin (α, γ, α'-Trimethylpyridin) wurde nach der allgemeinen Synthese von Hantzsch für Pyridinkörper hergestellt.

Darnach wurden 2 Mol. Acetessigester und 1 Mol. Aldehydammoniak zu Dihydrocollidinkarbonsäureester vereinigt, der dann durch Oxydation mit salpetriger Säure 2 H verliert und Collidincarbonsäureäthylester liefert. Dieser wird dann mit alkoholischem Kali verseift, und das feste Kalisalz wird mit gelöschtem Kalk der trockenen Destillation unterworfen. Das so erhaltene Collidin wurde über festem Kali getrocknet und dann destilliert. Das bei 172° übergehende Destillat wurde zur Kondensation verwandt.

Es wurden 15 g α, γ, α'-Trimethylpyridin mit 30 g dreissigprozentiger Formaldehydlösung in ein Bombenrohr eingeschlossen und 35—40 Stunden lang auf 125—130° erhitzt. Beim Oeffnen der erkalteten Röhre war kein Druck vorhanden. Aus dem Kondensationsprodukt wurde dann

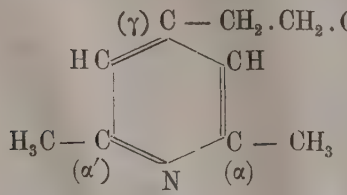
durch Wasserdampfdestillation das nicht in Reaktion getretene Collidin und der überschüssige Formaldehyd entfernt, der letztere nur zum grössten Teil. Darauf wurde der Kolbeninhalt in einer Glasschale auf dem Wasserbade eingedampft, bis schliesslich ein braunes, zähflüssiges Oel zurückblieb. Dieses wurde in warmem Chloroform mit etwas absolutem Alkohol gelöst und über geschmolzenem Kaliumkarbonat getrocknet. Da die Substanz bei einer Vakuumdestillation zu sehr schäumte, verdampfte ich das Chloroform und den Alkohol auf dem Wasserbade und nahm den Rückstand mit vollkommen trockenem Aceton auf. Diese Lösung unterwarf ich dann einer Vakuumdestillation. Bei ungefähr 150° und 11 mm Luftdruck ging ein hellgelbgefärbtes Oel über. Versuche, dieses Oel zum Krystallisieren zu bringen, hatten keinen Erfolg.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

Berechnet für:	Gefunden:
$C_9H_{13}NO$	
% C 71,52	72,06
% H 8,61	8,28
% N 9,27	9,58

Demnach ist 1 Mol. Formaldehyd an den Pyridinkern getreten. Da nun nach Happes Versuchen die Methyl-Gruppe am leichtesten in γ-Stellung kondensiert, so ist anzunehmen, dass auch in diesem Falle das Mol Formalaldehyd an die γ-Methylgruppe gebunden worden ist.

Mithin kommt der Base folgende Konstitutionsformel zu:



Die Bezeichnung für die neue Base wäre Dimethyläthylolpyridin.

Salze des Dimethyläthylolpyridins.

Salzsaures Dimethyläthylolpyridin.

Ich versetzte die Base mit Salzsäure und liess sie im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure und festem Kali stehen. Aber selbst nach wochenlangem Stehen auch in der Kälte und an der Luft krystallisierte das Salz nicht.

Das Platindoppelsalz.

$(C_9H_{13}ON \cdot HCl)_2PtCl_4$

Mol. Gew. = 708,6.

Zu einer genau abgewogenen Menge Base wurden einige Tropfen Salzsäure gegeben und dann die der Base dem Gewicht nach entsprechende Menge zehnprozentiger Platinchloridlösung. Die Mischung blieb klar und wurde dann in einen Vakuumexsikkator über konzentrierte Schwefelsäure und festes Kali gestellt. Erst nach mehreren Tagen war ein Krystallklümpchen zu bemerken. Im Laufe von 8 Tagen hatten sich deren noch mehrere gebildet, sie waren ziemlich hart, wurden auf dem Saugtrichter zerstossen und einige Male mit Wasser ausgewaschen.

Nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator zeigte das goldgelbe Salz den Schmelzpunkt 185°.

Die Analyse ergab:

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_9H_{13}NOHCl)_2PtCl_4$	
% Pt 27,37	27,25.

Das Pikrat.

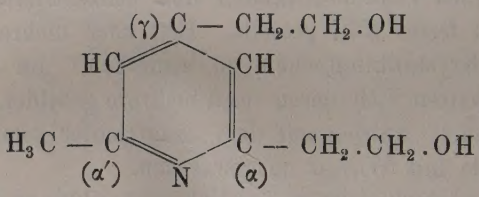
Bei Zugabe einer alkoholischen Pikrinsäurelösung zu einer Lösung der Base, ebenfalls in Alkohol, schieden sich nach einiger Zeit Oeltröpfchen ab, die aber nicht zum krystallisieren gebracht werden konnten.

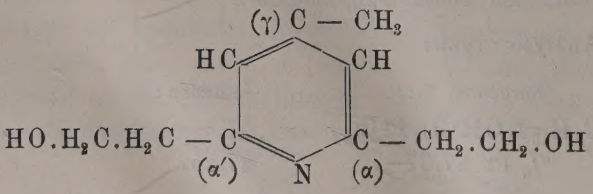
Bei der Destillation des Kondensationsproduktes im Vakuum war auch ein Rückstand im Kolben geblieben. Wurde nun weiter im Vakuum erhitzt, so gingen bei 175° und 11 mm Druck wieder einige Oeltropfen über. Leider stand mir nicht genügend Material zur Verfügung, um auch dieses Kondensationsprodukt untersuchen zu können.

Nach den Ergebnissen, die Thiel bei seiner Arbeit über Kondensation von α-α′-Lutidin mit Formaldehyd gehabt hat, ist aber als sicher anzunehmen, dass jenes höher siedende Oel ein Monomethyldiäthylolpyridin war.

Allerdings ist es fraglich in welcher Stellung die Aethylolgruppen zu einander stehen, ob in α-γ oder α-α′-Stellung.

Es würden die beiden folgenden Konstitutionsformeln für diese Base in Betracht kommen:





Lebenslauf.

Ich, Paul Tietz, ev. Konfession, Sohn des Kaufmanns Paul Tietz und seiner Frau Louise, geb. Schreyer, wurde am 29. Januar 1882 zu Peterswaldau Kr. Reichenbach i. Schl. geboren.

Zuerst besuchte ich die Volksschule meines Heimatsortes, dann die höhere Privatknabenschule daselbst und schliesslich das Kgl. Realgymnasium zu Reichenbach i. Schl., das ich Ostern 1904 mit dem Zeugnis der Reife verliess.

Darauf studierte ich an der Universität Breslau erst 4 Semester Mathematik und Physik, wandte mich aber dann dem Studium der Chemie zu. Am 18. Dezember 1907 bestand ich das Verbandsexamen und am 22. Mai 1909 das Examen rigorosum.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Uebungen folgender Herren Professoren und Dozenten:

Abegg, Baumgartner, Frech, Herz, Hintze, Kneser, Ladenburg, Landsberg, Löffler, Lummer, Rosanes, Sackur, Schaefer, Sturm.